

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Université Ferhat ABBAS- Sétif 1
Faculté des Science

جامعة فرحات عباس سطيف 1
كلية العلوم

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Cours de Chimie Nucléaire

Dr. Souad LAGHRIB

Master 1
Physique des Rayonnements

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Fondements de la Chimie Nucléaire

I. 1. La chimie : définition et application.....	3
I.2. Entre phénomène chimique ou physique.....	4
I.3. Les matières à acquérir en chimie.....	5
a. Méthodes d'Analyses Chimiques.....	5
b. Structures Atomiques et Moléculaires.....	5
c. Chimie et Environnement.....	5
I.4. Le Chimiste Nucléaire.....	7
I.5. Énergie Nucléaire.....	7

Chapitre II : Chimie pour le nucléaire

II.1. La chimie et la production d'électricité nucléaire.....	9
a. Le traitement des minerais d'uranium.....	9
b. La purification des concentrés miniers.....	11
c. La conversion de l'uranium.....	11
d. L'enrichissement de l'uranium ou Fabrication du combustible.....	12
II. 2. Traitement du combustible utilisé.....	13
II. 3. Les voies de séparation des actinides.....	13
1. Quels éléments séparer et avec quel type de procédé ?.....	13
2. Quelques procédés industriels du traitement des déchets nucléaires ?.....	14
3. Les possibilités de la séparation des actinides.....	15
II. 4. La modélisation et la procédure de séparation.....	16
II. 5. Les stratégies de séparation des actinides.....	17

1. La séparation de l'Uranium et du Plutonium par le procédé PUREX.....	17
2. Dissolution possible de l'UO ₂	17
3. Phase d'extraction.....	19
4. Phase de desextraction.....	20
5. Comportement du Neptunium dans le procédé PUREX.....	22
6. Problèmes spécifiques à certains produits de fission (PF).....	22
II.6. Les stratégies de séparation des actinides mineures.....	23
II.7. La séparation des actinides Américium et Curium (Am et Cm).....	23
II.8. La séparation de l'américium « seul ».....	26
II.9. La séparation groupée des actinides.....	27

Chapitre III : Les fluides de séparation chimique

III. Les fluides supercritiques.....	30
III.1. CO ₂ supercritique.....	31
III.2. H ₂ O supercritique.....	32

Chapitre IV : La chimie de la corrosion

IV.1. Le comportement des matériaux métalliques	34
a. La corrosion généralisée.....	35
b. La corrosion localisée.....	36
IV.2. La dégradation des bétons armés.....	36
IV.3. L'altération des verres.....	38
Reference bibliographiques.....	40

Introduction

Notre cours de Chimie Nucléaire est une exploration approfondie conçue pour les étudiants de Master 1 en physique des rayonnements au département de physique de la prestigieuse faculté des sciences de l'université UFAS1. La chimie nucléaire, en tant que discipline à la croisée de la physique et de la chimie, se situe au cœur des découvertes qui ont façonné notre compréhension du monde atomique et qui continuent de stimuler des avancées cruciales dans divers domaines scientifiques et technologiques.

La chimie nucléaire s'inscrit dans un panorama scientifique et industriel complexe, où les propriétés des noyaux atomiques et les interactions nucléaires définissent une myriade de phénomènes. Ce cours a été méticuleusement conçu pour vous guider à travers cette discipline, vous offrant une compréhension approfondie des fondements théoriques et des applications pratiques de la chimie nucléaire.

Au cœur de notre programme d'études se trouve *le Chapitre 1 : Fondements de la Chimie Nucléaire*, où nous plongerons dans l'importance de la chimie dans le monde nucléaire les différents types de méthode d'analyses ainsi que le fondement de l'énergie nucléaire seront explorées en profondeur.

Dans *le Chapitre 2 : Chimie pour le Nucléaire*, nous élargirons notre perspective pour explorer la manière dont la chimie s'intègre harmonieusement à ce domaine. Des réactions chimiques impliquant la séparation des radioéléments à vies longues du combustible usée ainsi que le comportement des actinides mineurs et majeur dans les fluides de traitement concrètes de la chimie nucléaire dans le domaine de la production d'énergie, ce chapitre offre une vue panoramique des multiples facettes de cette science interdisciplinaire.

Le *Chapitre 3 : Les Fluides de Séparation Chimique* constitue une plongée profonde dans les techniques cruciales utilisées en chimie nucléaire. Des fluides de séparation aux méthodes innovantes de séparation des éléments nucléaires, ce chapitre met en lumière le rôle central de ces processus dans des applications allant de l'industrie nucléaire à la recherche scientifique avancée.

Enfin, dans le *Chapitre 4 : La Chimie de la Corrosion*, nous aborderons un aspect souvent négligé mais essentiel de la chimie nucléaire. La corrosion dans des environnements nucléaires

peut avoir des conséquences significatives, et nous examinerons le comportement des matériaux métallique, la corrosion localisée et généralisée ainsi que la dégradation des matériaux de confinement le béton et le vers

Chaque chapitre de ce cours vise à offrir une compréhension approfondie des concepts, des méthodologies et des applications pratiques de la chimie nucléaire. Nous sommes convaincus que cette exploration enrichissante stimulera votre curiosité scientifique et vous préparera à relever les défis complexes qui définissent le paysage de la recherche nucléaire moderne.

Chapitre I

Fondements de la Chimie

Nucléaire

Chapitre I

Fondements de la Chimie Nucléaire

I. 1. La chimie : définition et application

Il est essentiel de comprendre en détail ce qu'englobe la chimie, ses applications et son rôle en tant que science à part entière. La chimie est omniprésente dans notre vie quotidienne, et bien que cela puisse sembler évident, il est important de clarifier ses fondements.

La chimie est une discipline scientifique qui se consacre à l'étude approfondie de la composition atomique et moléculaire de la matière, ainsi qu'à l'analyse des interactions entre ces entités. Elle constitue une science à part entière, tout comme la physique ou la biologie. Cette science cherche à percer les mystères de la matière, en examinant sa structure, sa composition et son comportement dans divers environnements. Un aspect fondamental de la chimie est son intérêt pour l'évolution de la matière lorsque celle-ci entre en contact avec d'autres substances. Par exemple, si vous vous demandez pourquoi le fer rouille, un chimiste peut vous donner une réponse éclairée. La rouille du fer est étudiée par la chimie, qui analyse comment le fer réagit dans un milieu donné, tel que l'eau. Pour ce faire, la chimie utilise des termes spécifiques tels que "réactifs" (les substances initiales) et "produits" (les substances résultantes), et elle se penche sur les mécanismes de transformation, appelés "réactions chimiques", **Figure 1.1**.

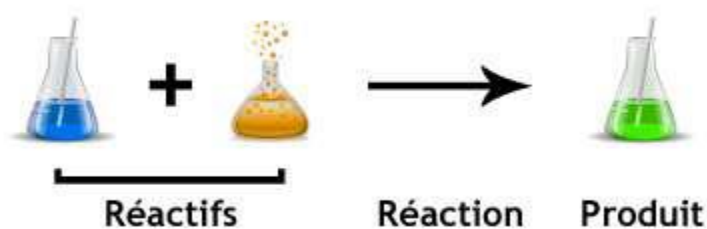


Figure I.1. Réaction chimique

La chimie, parfois comparée à de la cuisine, consiste à combiner différents éléments (les "réactifs") pour observer les résultats obtenus (les "produits"). Les notions de réactifs, de produits et de réactions sont au cœur de la chimie, et leur compréhension est essentielle.

Mais à quoi sert la chimie ? De nos jours, la chimie est une science aux innombrables applications, omniprésente dans de multiples domaines de notre vie. Le plastique en est un exemple flagrant, se trouvant dans des objets courants tels que les télécommandes, les

téléphones et même les chaises sur lesquelles nous sommes assis. Cette matière plastique est issue de laboratoires de chimie. La chimie est également impliquée dans des domaines aussi variés que la médecine, où elle joue un rôle clé dans la fabrication de médicaments, l'énergie avec les piles électriques et les centrales nucléaires, la cosmétique avec les parfums, le maquillage, l'agriculture grâce aux engrais et aux pesticides, l'agroalimentaire avec les arômes de synthèse, la production de colle, de peinture, de savon, et même dans votre propre corps. Par exemple, la simple action de respirer implique des réactions chimiques. En résumé, la chimie est une discipline essentielle et omniprésente dans notre monde contemporain.

I.2. Entre phénomène chimique ou physique

Il est essentiel de bien différencier la chimie de la physique, car il est fréquent que les gens confondent les phénomènes chimiques et physiques. Pour clarifier cela, prenons l'exemple de la solidification de l'eau dans le congélateur. Ce processus est un phénomène physique, car il n'implique pas de réaction chimique. Les composants de départ sont les mêmes que les composants finaux : avant, il s'agit d'eau liquide, et après, d'eau solide. Cette transformation est appelée solidification, et elle peut être illustrée comme suit, **Figure 1.2**.

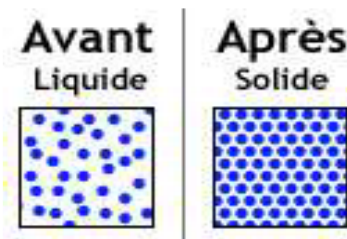


Figure I.2. Différence d'états

En revanche, si vous plongez une craie dans du vinaigre, vous observerez que la craie se dissout dans le vinaigre, ce qui constitue une réaction chimique. Bien que cette réaction ne soit pas visible à l'œil nu, elle engendre des changements dans les composants de départ. La craie se transforme en calcium et en gaz au cours de cette réaction. Ainsi, il n'est pas toujours aisé de distinguer les phénomènes chimiques des phénomènes physiques.

Il faut retenir qu'un phénomène est qualifié de physique lorsque aucune réaction chimique n'a lieu, ce qui signifie que les composants restent inchangés du début à la fin du processus. En revanche, un phénomène est qualifié de chimique lorsqu'une réaction se produit, entraînant la formation de composés différents de ceux présents initialement.

I.3. Les matières à acquérir en chimie

a. Méthodes d'Analyses Chimiques

Les méthodes d'analyse chimique sont basées sur la mesure de grandeurs physico-chimiques ou sur des réactions chimiques ou électrochimiques. Elles sont essentielles pour caractériser et quantifier les composés chimiques dans divers échantillons.

b. Structures Atomiques et Moléculaires

Comprendre la constitution des atomes et des molécules est fondamental pour la chimie. Cela inclut l'étude des niveaux d'énergie, des liaisons chimiques et la compréhension du phénomène de la radioactivité.

c. Chimie et Environnement

Cette section se penche sur la qualification et la quantification des pollutions, ainsi que sur le traitement physique et chimique des déchets. Elle explore également les processus de transformation des matières recyclables, soulignant le rôle de la chimie dans la préservation de l'environnement.

❖ Electrochimie

L'électrochimie est une branche de la chimie qui implique les réactions électrochimiques. Comprendre ses bases théoriques est essentiel pour connaître ses nombreuses applications, notamment en tant que technique d'analyse, dans les capteurs, les piles et les accumulateurs,

Figure 1.3.

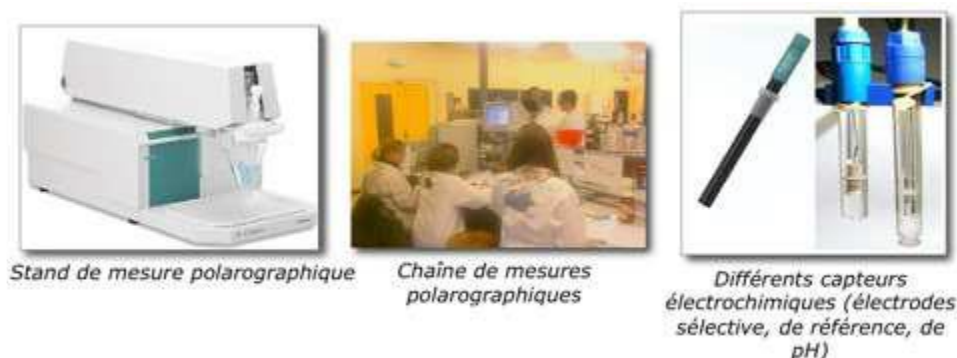


Figure I.3. Outils d'électrochimie

❖ Techniques Séparatives

Cette section se concentre sur la compréhension et la mise en œuvre de diverses techniques chromatographiques, telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie ionique. Elle vise à permettre l'identification précise de tous les composants d'un mélange, **Figure 1.4**.



Figure I.4. Appareils de séparation

❖ Techniques Spectroscopiques et Nucléaires

Les techniques spectroscopiques et nucléaires sont des outils puissants pour analyser la matière. Elles incluent la fluorescence, les spectroscopies d'absorption atomique et moléculaire, ainsi que la spectroscopie d'émission, comme le photomètre de flamme. Ces méthodes permettent d'étudier les interactions entre la matière et le rayonnement pour obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure des échantillons, **Figure 1.5**.



Figure I.5. Spectroscopie nucléaire

En combinant ces divers sujets, les étudiants acquerront une compréhension approfondie de la chimie analytique et de ses applications dans divers domaines, de l'environnement à l'électrochimie en passant par la spectrométrie.

I.4. Le Chimiste Nucléaire

Les qualités essentielles requises chez un chimiste nucléaire sont multiples. Tout d'abord, il doit détenir une connaissance approfondie du domaine de la chimie, ce qui inclut la compréhension des principes fondamentaux, des techniques analytiques et des réactions chimiques. De plus, il doit maîtriser l'environnement nucléaire, comprenant les procédures, les normes de sécurité et les précautions spécifiques aux activités nucléaires.

La capacité d'analyse et de synthèse est une compétence cruciale, car le chimiste nucléaire est souvent confronté à des données complexes qu'il doit interpréter pour prendre des décisions éclairées. De plus, il doit posséder des compétences en gestion d'équipe, car le travail en équipe est courant dans le domaine nucléaire, que ce soit en laboratoire ou dans un contexte de recherche et développement.

La sécurité est une priorité absolue dans le travail d'un chimiste nucléaire, et il doit être constamment vigilant pour s'assurer que toutes les normes de sécurité sont respectées lors des tests et des expériences. Cela exige une connaissance approfondie des procédures de sécurité spécifiques au domaine nucléaire.

De plus, le chimiste nucléaire doit être compétent en ce qui concerne les problématiques environnementales liées à l'énergie nucléaire et être informé des réglementations en vigueur. Il est essentiel qu'il contribue à minimiser l'impact environnemental des activités nucléaires en respectant les normes et en adoptant des pratiques respectueuses de l'environnement.

I.5. Énergie Nucléaire

L'énergie nucléaire, également connue sous le nom d'énergie atomique, repose sur l'utilisation de l'uranium, un métal radioactif, comme combustible pour la production d'électricité. Bien que l'humanité ait découvert la radioactivité il y a près de 100 ans, elle n'utilise cette source d'énergie que depuis moins de 70 ans. L'énergie nucléaire est libérée lorsque les noyaux des atomes se fissent, un processus appelé fission nucléaire, qui est utilisé dans les réacteurs nucléaires.

L'uranium est la matière première clé des centrales nucléaires. Il s'agit d'un métal présent dans certaines roches, et il se distingue par sa radioactivité. Cela signifie que les noyaux de ses atomes sont instables et ont tendance à se désintégrer. Bien que ce phénomène se produise à une échelle microscopique, il libère une quantité considérable d'énergie. Il est donc essentiel d'exploiter cette source d'énergie de manière sûre et efficace pour répondre à nos besoins en électricité.

Chapitre II

Chimie pour le nucléaire

Chapitre II

Chimie pour le nucléaire

Quand on parle du nucléaire, on pense d'abord à la physique ; ainsi la radioactivité est un phénomène purement physique et Marie Curie a été d'abord prix Nobel de physique. Cependant, pour pouvoir isoler le radium, il a fallu d'abord de très fortes compétences en chimie, et Marie Curie a d'ailleurs obtenu le prix Nobel de chimie en 1911, huit années après son prix Nobel de physique. On trouve la chimie à tous les étages, **Figure 2.1**) de la mise en œuvre de l'énergie nucléaire, peut-être moins d'ailleurs dans le réacteur lui-même que dans les opérations annexes.

Il faut citer d'abord l'extraction de l'uranium de la mine, puis la conversion de l'uranium pour fabriquer l' UF_6 qui va permettre les opérations d'enrichissement isotopique ; ensuite vient la fabrication du combustible destiné à être « brûlé » dans le réacteur.

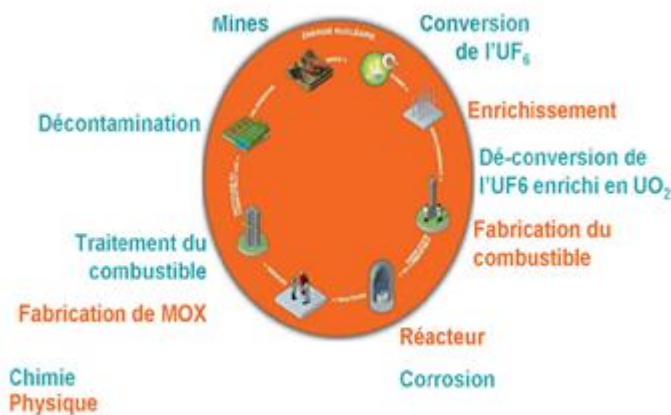


Figure II.1 : Dans le nucléaire, on trouve de la chimie à tous les étages

Après la sortie du combustible utilisé du réacteur, viennent les transformations effectuées dans les usines de retraitement, permettent de recycler le Plutonium et l'Uranium. La chimie intervient à nouveau à des stades ultérieurs des opérations, pour remettre les sites en état après leur fermeture. C'est la maîtrise de la chimie des matériaux (céramiques et métalliques) qui participe au développement de combustibles plus performants et plus sûrs. De plus, la caractérisation de la

corrosion dans un réacteur nucléaire couplée à la connaissance conduisent à une meilleure prévision du comportement des structures et assurent un fonctionnement pérenne.

Grâce à la chimie, le traitement des combustibles usés est une étape stratégique du cycle du combustible. Des procédés de plus en plus sélectifs impliquent un recyclage accru des matières fissiles, débarrassées des produits de fission qui vont devenir des déchets ultimes.

Le traitement et le conditionnement des déchets nucléaires, par cimentation ou vitrification, ont conduit à des formulations optimisées de matrices stables, offrant des performances de confinement durable compatibles avec les enjeux du stockage.

Les développements constants en chimie analytique rendent possible de qualifier et de quantifier des radionucléides, dans les phases liquides, solides ou gazeuses, à tous les stades du cycle du combustible, même sous forme de traces, pour maîtriser les interactions avec les opérateurs et l'environnement.

La modélisation en chimie ouvre un champ des possibles infini. Elle est devenue le complément indispensable de l'expérimentation et va contribuer largement dans un futur proche à rendre l'énergie nucléaire encore plus durable et plus sûre. Avec une contribution majeure de la Chimie, l'Énergie nucléaire reste toujours présente pour répondre aux enjeux énergétiques du XXI^e siècle.

II.1. La chimie et la production d'électricité nucléaire

La production de l'électricité commence dès la découverte des minerais. Les techniques d'extraction du minerai d'uranium de la mine à l'aide d'excavatrices ou autres machines sont du ressort de l'industrie mécanique, mais il faut ensuite traiter par la chimie le minerai brut (opérations désignées en rouge sur la figure 1). Ce traitement passe par les opérations suivantes:

a. Le traitement des minerais d'uranium

La première opération du traitement des minerais d'uranium est la lixiviation c'est-à-dire la mise en solution de l'uranium. La mise en oeuvre dépend de la géologie du terrain et de la richesse, du minerai.

- Sur la **Figure II.2**, ISR désigne la technique In Situ Recovery dans laquelle on injecte directement dans le sol la solution de lixiviation pour dissoudre l'uranium et le remonter vers l'usine.

- Dans le cas de minerais plus riches, on va utiliser le procédé de lixiviation en cuve ou en réacteur.

- Dans le cas intermédiaire de concentrés de faible teneur on, fait une « lixiviation en tas ». Dans cette technique, on étale le minerai sur des tas de plusieurs centaines de mètres de long et plusieurs dizaines de mètres de haut que l'on arrose au goutte-à-goutte par une solution de lixiviation ; celle-ci dissout peu à peu l'uranium et quelques autres produits et les conduit vers l'unité de purification.

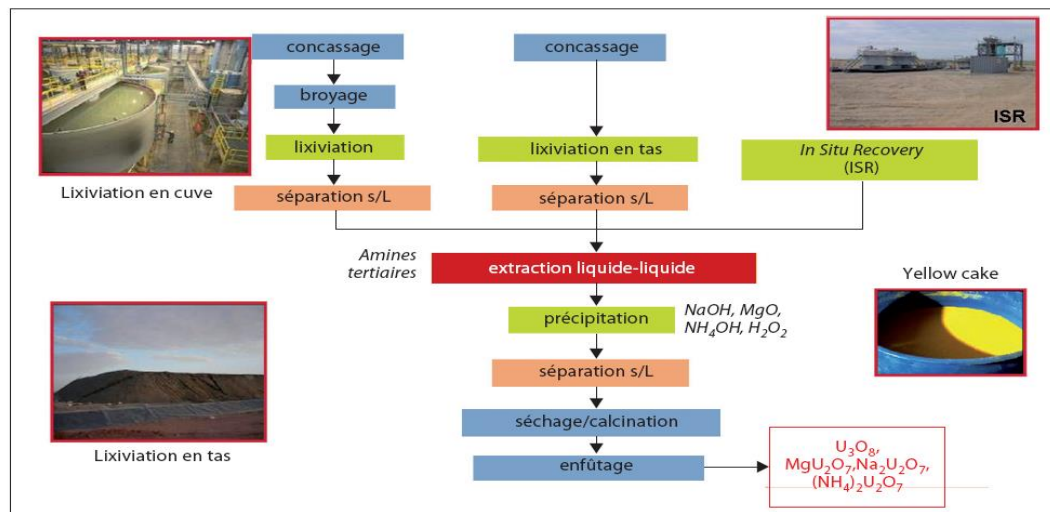


Figure II.2 : Les opérations du traitement des minerais d'uranium.

L'aboutissement de ces opérations est un mélange d'oxydes d'uranium. Le traitement des minerais d'uranium Des opérations chimiques – La voie acide Lixiviation avec l'acide sulfurique (T = 30-65 °C, t = 3-10 heures)

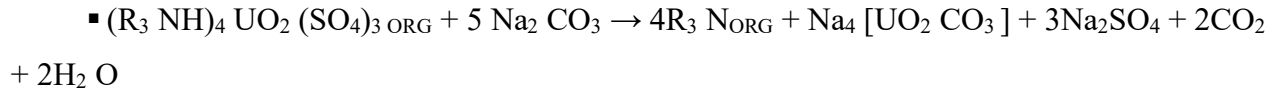
- Oxydation : $UO_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$.
- Complexation : $UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_3^{4-}$.

Très bon rendement (U résiduel < 70 g/t), mais faible sélectivité. Purification par extraction liquide-liquide avec des amines tertiaires

▪ **Extraction :**

- $H^+ + HSO_4^- + 2R_3N_{ORG} \rightarrow (R_3NH)_2SO_4_{ORG}$
- $UO_2(SO_4)_3^{4-} + 2(R_3NH)_2SO_4_{ORG} \rightarrow (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3_{ORG} + 2SO_4^{2-}$

▪ **Réextraction :**



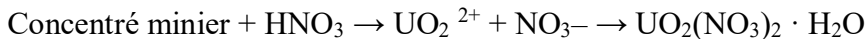
La présence des impuretés formant des complexes anioniques (Mo, W, V, As, Zr...) peut conduire à :

- ✓ Une augmentation de la consommation d'extractant ;
- ✓ L'existence des étapes supplémentaires de purification en aval du procédé.

b. La purification des concentrés miniers

L'opération suivante est la purification des concentrés Miniers On dissout les concentrés avec l'acide nitrique puis on purifie par extraction liquide-liquide dans des colonnes agitées Le solvant, sélectif de l'uranium, est le tributylphosphate (TBP)(que l'on utilise aussi pour les opérations de retraitement) permet d'atteindre la pureté voulue. La purification des concentrés miniers – Des opérations chimiques !

• ***Dissolution avec l'acide nitrique***



• ***Purification par extraction liquide-liquide avec tributylphosphate (TBP) (Figure II.3)***

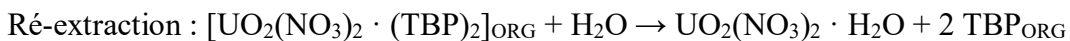




Figure II.3. Colonnes d'extraction des composés miniers.

c. La conversion de l'uranium

La conversion de l'uranium c'est l'ensemble des opérations (la dissolution et la purification déjà décrites, la dénitrations) qui conduisent a des mélanges d'oxyde issu du traitement du minerai au tétrafluorure d'uranium puis à l'hexafluorure d'uranium (la forme gazeuse utilisée pour réaliser l'enrichissement isotopique). Celle-ci se fait actuellement par un procédé chimique qui produit des sels mais une technique de dénitrations thermique est en développement. Dans cette technique, la solution de nitrate d'Uranyle $UO_2(NO_3)_2$ se décompose sous l'effet de la température. Les vapeurs nitreuses sont recombinaées sous forme d'acide nitrique, qui sera réutilisé à la dissolution. L' UO_3 est ensuite réduit par de l'hydrogène en dioxyde UO_2 puis attaqué par l'acide fluorhydrique qui le transforme en Tétrafluorure UF_4 . L' UF_6 est produit à partir de l' UF_4 par contact avec le fluor dans un réacteur à flamme on injecte en haut l' UF_4 et le fluor, on obtient une flamme d' UF_6 et on récupère ce dernier en bas de la tour **Figure II.4.**

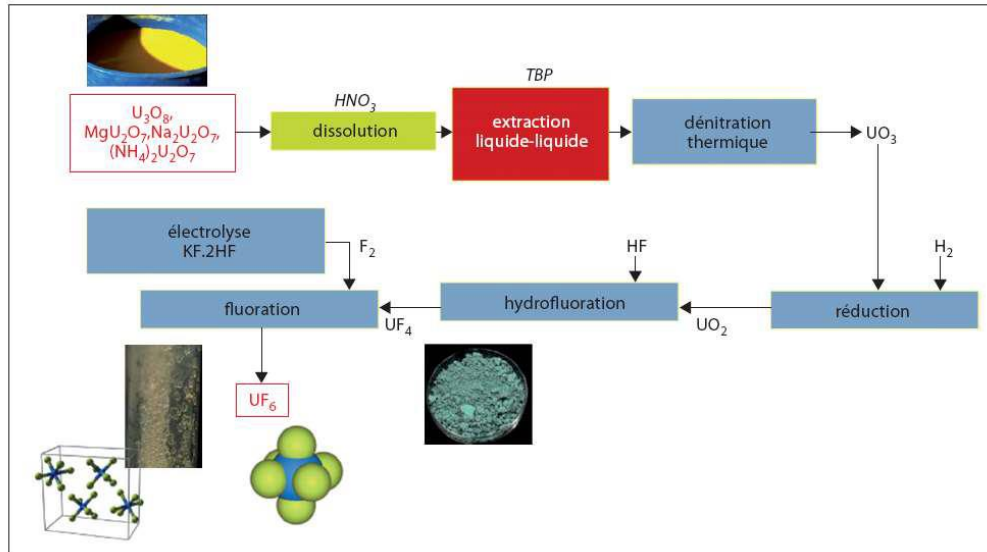


Figure II.4. Les différentes opérations à mettre en œuvre pour la conversion de l'uranium de la forme oxyde issue du traitement du minerai à la forme hexafluorure (UF_6 nécessaire pour réaliser la séparation isotopique)

d) L'enrichissement de l'uranium ou Fabrication du combustible

L'enrichissement (ou séparation isotopique) de l'uranium consiste à modifier les concentrations relatives des deux espèces isotopiques $^{235}UF_6$ et $^{238}UF_6$. Cette opération se réalise soit par « diffusion gazeuse », soit par « centrifugation ». L'avantage de la centrifugation par rapport à la diffusion gazeuse est de consommer beaucoup moins d'énergie. Après enrichissement, l'uranium, transformé en oxyde, est conduit dans les usines de fabrication du combustible où l'on engage l'oxyde d'uranium fritté dans des tubes en zirconium pour utilisation dans le réacteur producteur d'électricité.

II. 2. Traitement du combustible usé

À la sortie du réacteur, le combustible est extrêmement radioactif on laisse la radioactivité décroître pendant quelques mois dans les piscines des réacteurs puis pendant 3 à 10 ans de refroidissement dans des piscines spécifiques pour la décroissance des produits de fission les plus actifs. Le combustible usé contient de l'uranium de plutonium et des produits de fission plus les « actinides mineurs » tels que curium, américium et neptunium, qui ne sont pas facilement recyclables. Les opérations de traitement commencent par un passage en cisaille qui l'éclatent en

petits éléments elles se poursuivent par la dissolution dans une solution d'acide nitrique bouillant qui va dissoudre la quasi-totalité du combustible les actinides dans de l'acide nitrique de normalité 3 ou 4 N doit être purifiée pour permettre le recyclage des matières, **Figure II.5.**

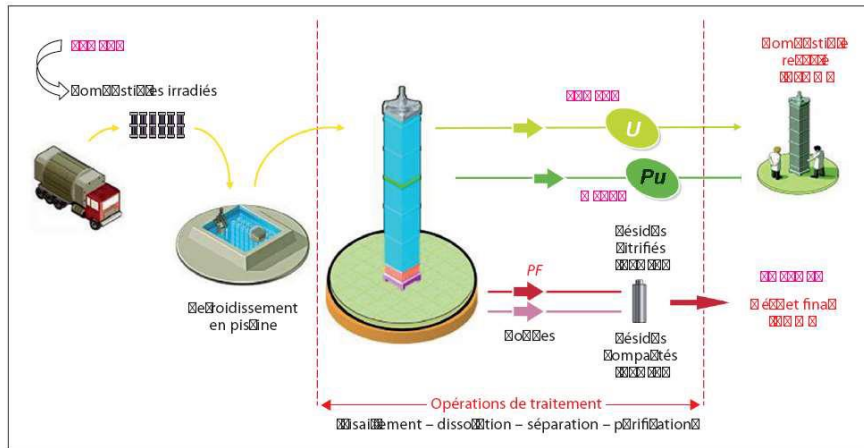


Figure II.5. Les principales étapes du recyclage du combustible usé

II. 3. Les voies de séparation des actinides

1. Quels éléments séparer et avec quel type de procédé ?

Les éléments du combustible nucléaire usée ont une grande diversité de propriétés chimiques, d'état physique (oxyde, métal, gaz) et aussi une extrême variété des propriétés radioactives des centaines nucléosides présents (stable ou radioactif émetteurs alpha, bêta, gamma de période très courte à très longue vie). Cette diversité multiple implique une complexité dans la gestion du combustible usée qui est formé à près de 99% d'Uranium résiduel U et Plutonium Pu). La stratégie de traitement des combustibles usés consiste à séparer l'U et le Pu des actinides mineurs et produits de fission). Pour cela on doit trier les radionucléides à vie longue présents dans le déchet (le concept de séparation poussé puis étudier la gestion spécifique des éléments à isoler transformation en noyaux de durée de vie plus courte).

Les actinides désignent des métaux lourds dont le numéro atomique est compris entre 89 (actinium dont ces éléments tirent leur nom) et 103 (lawrencium). Ils comprennent principalement l'uranium, le thorium et le plutonium mais également des éléments produits par les réacteurs nucléaires en moindre quantité qu'on qualifie à ce titre de « mineurs », en particulier le Neptunium (isotope 237), l'Américium (241, 242, 243) et le Curium (243, 244, 245, **Tableau II.1.**

<i>Actinide mineur</i>
Neptunium-237
Américium-241
Américium-242
Américium-243
Curium-242
Curium-243
Curium-244
Total actinides mineurs

Tableau II.1. Les actinides présents dans le combustible nucléaire usé

2. Quelques procédés industriels du traitement des déchets nucléaires

Le premier procédé utilisé a été le procédé au phosphate de bismuth BiPO_4 mis en oeuvre dans l'usine de Hanford aux États Unis dès 1945 après la découverte du plutonium par G T Seaborg. Il consistait à former, au sein de la solution nitrique un précipité de phosphate de bismuth entraînant avec lui le plutonium. Le précipité était ensuite séparé par centrifugation. Cette opération discontinue devait être répétée plusieurs fois pour obtenir la pureté requise. Ce procédé n'était pas le plus efficace du point de vue industriel, mais son choix avait été dicté par l'urgence et par une prise de risque technique minimale. Après la guerre, l'utilisation de l'extraction par solvant comme méthode séparative a marqué un tournant décisif. En effet, cette méthode autorise des opérations continues permettant d'obtenir des facteurs de séparation élevés en peu d'étapes. La plupart des solvants organiques disponibles à cette époque ont été testés et de nouvelles usines utilisant ces procédés furent mises en service, **Tableau II.2.**

-Le **procédé TRIGLY** développé au Canada et en Grande Bretagne utilisait le dichlorotriéthylèneglycol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Il fut utilisé à une échelle semi industrielle à Chalk River au Canada dès 1949 mais fut abandonné en 1954 à cause de sa complexité.

-Le **procédé REDOX** a utilisé l'Hexone ou Ethylisobutylcétone ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) et mettait en oeuvre des réactions d'oxydation réduction. Une usine a fonctionné à Hanford aux États Unis de 1952 à 1960.

-Le **procédé BUTEX** utilisé par les Anglais dans leur première usine de Windscale entre 1952 et 1964 était basé sur l'emploi du dibutylcarbitol nom commercial du dibutoxydiéthyléther.

-Le **procédé PUREX** Plutonium Uranium Refining by Extraction mis au point dès 1945 fut mis en service industriel pour la première fois en 1954 à l'usine de Savannah River aux États Unis

Il a été adopté à Hanford en 1956 et à Windscale en 1964. En France, c'est le seul qui a été exploité industriellement. Ce procédé qui fait appel au phosphate tributylrique (plus connu sous le nom anglais TBP TriButylPhosphate dilué dans une coupe pétrolière kérosène, dodécane s'est rapidement imposé et a supplanté tous les autres procédés

Procédés Industriels de traitement				
Nom du procédé	Produit principal d'extraction	Formule chimique	Usine	Mise en service
Phosphate de bismuth	Phosphate de bismuth (*)	BiPO ₄	Hanford (États-Unis)	1945
TRIGLY	dichlorotriéthylèneglycol	Cl(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₄ Cl	Chalk River (+) (Canada)	1949
REDOX	methyilsobutylcétone	CH ₃ COC ₄ H ₉	Hanford (États-Unis)	1952
BUTEX	dibutylcarbitol	C ₄ H ₉ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₄ H ₉	Windscale (Grande-Bretagne)	1954
PUREX	TriButylPhosphate	O=P(OC ₄ H ₉) ₃	Savannah River (États-Unis)	1954
			Hanford (États-Unis)	1956
			UP1 (France)	1958
			Windscale (Grande-Bretagne)	1964

(*) Méthode par précipitation (+) Échelle semi-industrielle

Tableau II.2. Les différents procédés chimiques de traitement du combustible usé

3. Les possibilités de la séparation des actinides

Actuellement pour effectuer une séparation de ces éléments on doit passer par plusieurs étapes ou procédés destiner chacun à l'extraction d'un type d'élément Le procédé PUREX permet l'extraction réussite de l'Uranium, le Plutonium et aussi le Neptunium, le Technétium, l'Iode, **Figure II.6.** Quant aux éléments envers les quelles le procédé PUREX n'offre aucune possibilité de séparation un autre scénario est envisager c'est d'établir de nouvelles molécules extractives (cas de l'Am, Cm et du Cs) et c'est devenu possible grâce au développement d'architectures moléculaires aptes à réaliser l'extraction sélective de ces éléments.

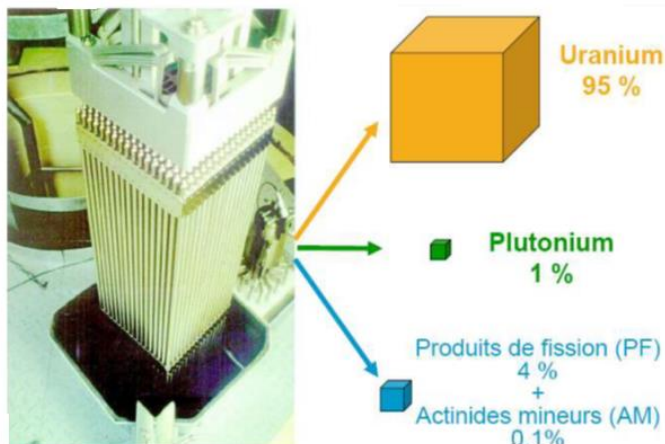


Figure II.6. Recyclage du Plutonium et de l'Uranium

II. 4. La modélisation et la procédure de séparation

Le choix des molécules et le développement des procédés et la démarche scientifique des chercheurs a été la suivante :

1. une conception de nouvelles molécules basée sur des études bibliographiques, complétées à l'aide d'outils de modélisation à l'échelle moléculaire
2. une grande compréhension des mécanismes de complexation et d'extraction des An(III) au travers d'études thermodynamiques et cinétiques à l'échelle moléculaire et/ou supramoléculaire pour l'interprétation des phénomènes observés
3. une étude de la dégradation des molécules extractantes par développement de traitements de régénération des solvants dégradés
4. l'acquisition des données de partage indispensables à l'établissement des modèles permettant de calculer, au moyen du code de simulation PAREX PARTitioning by EXtraction les schémas à mettre en œuvre pour tester la séparation An(III)/lanthanides Ln(III)
5. la réalisation d'essais d'intégration des schémas calculés, dans des contacteurs de laboratoire, sur des solutions inactives, puis sur des solutions simulées de moyenne activité et enfin sur des solutions de haute activité (issues du traitement de combustibles usés) Ensuite, les résultats de simulation du code PAREX sont confrontés aux résultats de chaque essai afin de vérifier la pertinence du modèle et de cibler les études complémentaires nécessaires

II. 5. Les stratégies de séparation des actinides

1. La séparation de l'Uranium et du Plutonium par le procédé PUREX

Le procédé PUREX consiste à :

- ✓ Une première étape de mise en solution nitrique de l'uranium, du plutonium (ainsi que des autres actinides et de la majeure partie des produits de fission),
- ✓ Suivie d'une séparation et d'une purification de l'uranium et du plutonium par des techniques d'extraction liquide liquide utilisant comme extractant le TBP dilué dans un solvant Organique, le TPH TétrapropylèneHydrogéné, **Figure II.7.**

Remarque :

À ces opérations Principales sont associées des opérations permettant de recycler l'acide nitrique et le solvant (de traiter les effluents liquides, gazeux et les déchets solides

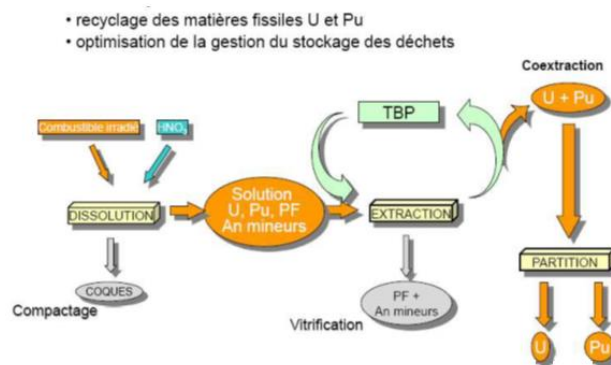
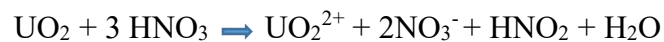


Figure II.7. Processus d'extraction de l'Uranium et le Plutonium

2. Dissolution possible de l'UO₂

Dissolution oxydante thermodynamiquement possible :

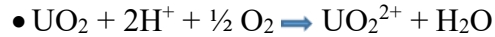


$$\Delta G_{373} = - 60,2 \text{ kJ/mol}$$

Stabilité du degré VI UO₂²⁺ une fois dissous

➤ **Réactions de dissolution :**





Observation en fonction de l'acidité nitrique :

- $[\text{H}^+] < 3 \text{ M} \rightarrow$ production de NO
- $3\text{M} < [\text{H}^+] < 8 \text{ M} \rightarrow$ production de NO et NO₂
- $[\text{H}^+] > 8 \text{ M} \rightarrow$ production de NO₂

➤ ***Dissolution de PuO₂***

Dissolution de PuO₂ possible mais à très forte acidité ($\Delta G_{373} = +64 \text{ kJ/mol}$)

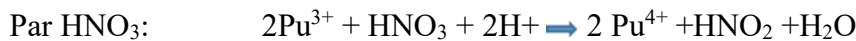


Chimie redox du Pu très complexe en milieu nitrique :

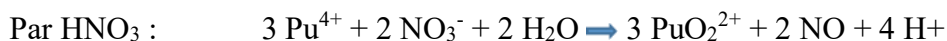
✓ ***Dismutation de Pu(IV)***



✓ ***Oxydation du Pu(III)***



✓ ***Oxydation de Pu(IV)***



✓ ***Réduction de Pu(VI)***



➤ ***Extraction du Plutonium et de l'Uranium***

1^{er} cycle : co-extraction de l'Uranium et du Plutonium



2^{ème} cycle : récupération successive de U et Pu en phase aqueuse, **Figure II.8.**

- Désextraction sélective du Plutonium (« Partition U/Pu »)
- Désextraction de l'Uranium

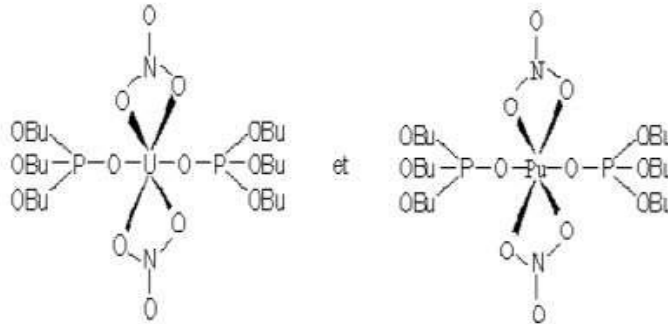


Figure II.8. Molécule TBPOM

3. Phase d'extraction

L'Uranium et le Plutonium représentés en vert sont au départ mélangé à d'autres éléments radioactifs (en bleu foncé) au sein d'une eau très acide. On rajoute un mélange huileux à base de kérosène (en jaune pâle) qui contient une molécule spécifique, le TriButylPhosphate ou TBP (en jaune vif), qui n'est efficace qu'en présence d'eau très acide. On agite (et la molécule capture l'uranium et le plutonium dans le kérosène. On laisse reposer et l'eau acide se sépare naturellement du kérosène. L'uranium et le plutonium restent piégés dans le kérosène. Après transvasement, on a d'un côté le bain acide avec les autres éléments, et de l'autre, le kérosène avec l'uranium et le plutonium, **Figure II.9.**

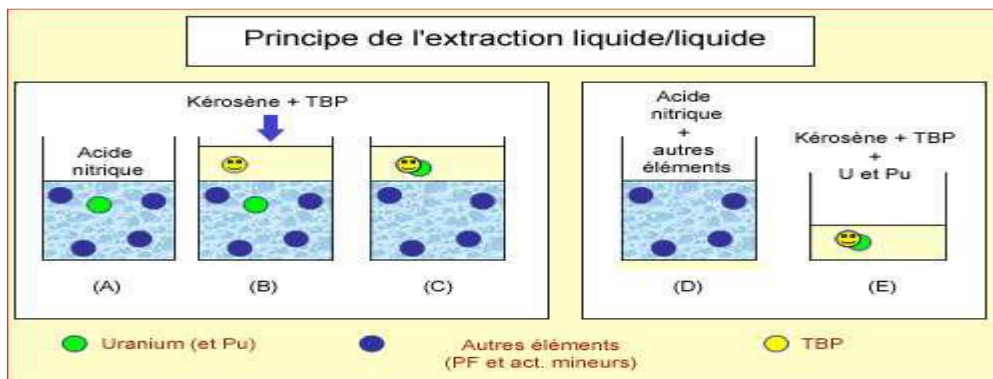


Figure II.9. Extraction de l'Uranium et du Plutonium par voie liquide/liquide

4. Phase de desextraction

La seconde étape a pour but de récupérer dans le kérosène l'Uranium et le Plutonium. Le kérosène est mis en contact avec une eau pure et on agite de nouveau. Le TBP n'est plus efficace car l'eau n'est pas assez acide. Il relâche alors l'Uranium et le Plutonium, qui repassent dans l'eau pure. On laisse reposer, le kérosène et l'eau se séparent. Il ne reste qu'à transvaser. On a obtenu une eau ne contenant que de l'Uranium et du Plutonium, et récupéré le mélange kérosène/TBP qui pourra être réutilisé (presque indéfiniment) pour une prochaine extraction, **Figure 2.10**.

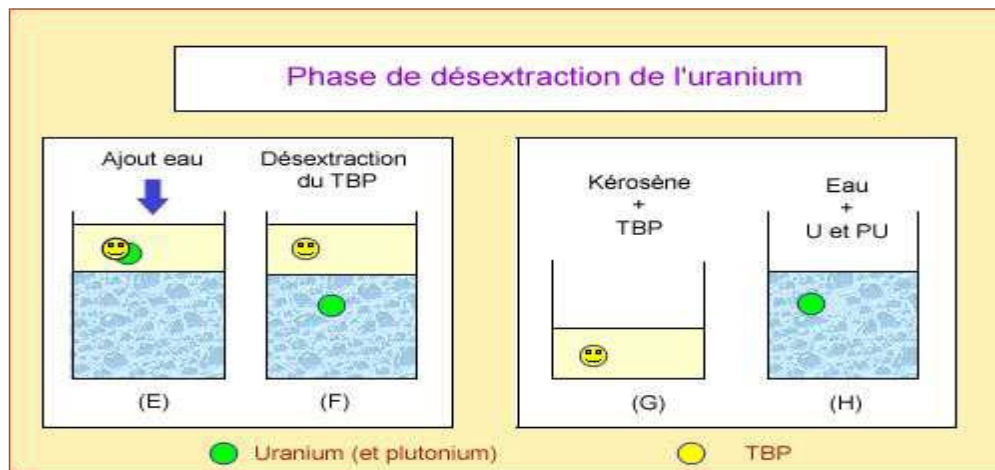


Figure II.10. Récupération de l'Uranium et le Plutonium

Le Plutonium et l'Uranium sont ensuite séparés l'un de l'autre par réduction du Plutonium. Plusieurs cycles sont nécessaires pour arriver à une purification aussi parfaite que possible. L'uranium sous forme de nitrate d'uranyle est épuré par extraction liquide-liquide en plusieurs étapes pour éliminer les produits de fission. Le Plutonium est lui aussi purifié, par extraction, concentré, puis précipité sous forme d'oxalate. La solution résiduelle contenant les produits de fission et les actinides est calcinée pour être vitrifiée, **Figure II.11**.

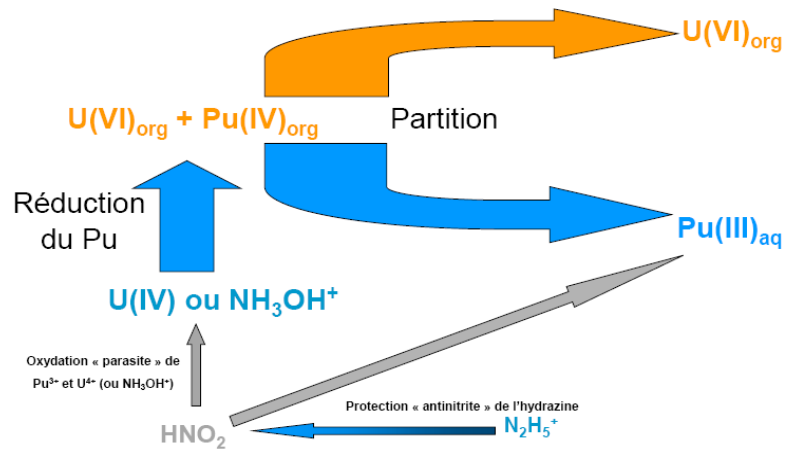
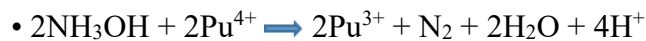


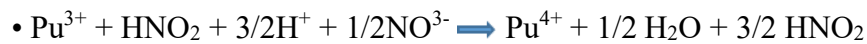
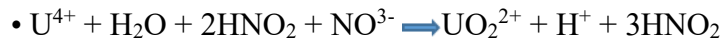
Figure II.11. Partition U/Pu

Procédé pour partition U/Pu sont comme suit :

✓ Désextraction sélective réductrice Pu(IV)org → Pu(III)aq



Oxydation « parasite » due au milieu nitrique



Risque de « fuite Pu » s'il reste du Pu(IV) en phase organique → Criticité !

La solution : hydrazine (réaction anti-nitrite)



Risque d'extraction du Pu avec l'U en étape de partition, **Figure II.12.**

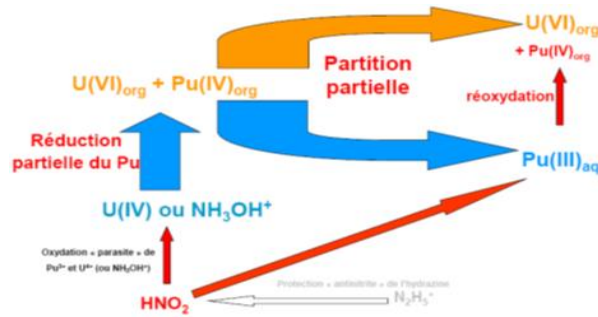


Figure II.12. Partition partielle U/Pu

5. Comportement du Neptunium dans le procédé PUREX

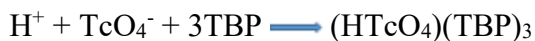
Le neptunium présent dans la solution de dissolution est coextrait avec l'Uranium et le Plutonium dans l'étape d'extraction par le TBP. La dés extraction sélective du Plutonium est ensuite obtenue par la réduction du Plutonium (IV) en (III) à l'aide d'Uranium (IV). Lors de cette opération, le Neptunium est réduit au degré d'oxydation (IV) Sous cette forme, il est extractible par le TBP et reste ainsi avec l'Uranium en phase solvant, **Figure II.13**. Le Neptunium est ensuite dés extrait avec l'Uranium dans l'opération ultérieure. Suite à l'opération de dés extraction le flux Uranium est concentré avant d'être purifié au cycle Uranium. Durant cette opération de concentration, le Neptunium est oxydé aux degrés d'oxydation (V) et (VI). La séparation Uranium/Neptunium est réalisée au second cycle de purification de l'Uranium, un lavage réducteur au nitrate d'hydrazinium du solvant chargé servant à la réduction du Neptunium (VI) en (V). Peu extractible par le solvant sous cette forme, le Neptunium reste en phase aqueuse et se retrouve dans le raffinat d'extraction de ce cycle.

6. Problèmes spécifiques à certains produits de fission (PF)

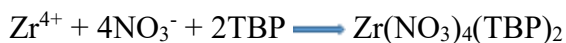
➤ *Technétium (VII) et Coextraction avec U(VI) :*



Extraction de l'acide pertechnétique :



Zirconium (IV) Analogie PuIV



Coextraction Zr/Tc



➤ ***Problèmes liés au DBP***

Mécanisme de formation du HDBP

- Dégradation radiolytique du TBP (γ, α)

- Dégradation par hydrolyse du TBP

10 à 100 mg.L⁻¹ en phase organique

Conséquences :

- Complexes très stables DBP-Pu(IV) ➔ Risque de désextraction du plutonium

- Précipités très insolubles avec Zr(IV) et Fe(III)

II.6. Les stratégies de séparation des actinides mineures

Le principal objectif des recherches est la séparation des actinides mineurs. L'action a été donc mis sur la séparation des deux actinides restants l'Américium et le Curium. L'extrême diversité chimique des produits de fission également présents dans les solutions à traiter est source de difficultés Certains, qui appartiennent à la famille des lanthanides possèdent des propriétés chimiques extrêmement proches des actinides tout en étant jusqu'à 50 fois plus abondants. L'option actuellement privilégiée consiste à procéder en deux temps :

- Séparer d'abord les actinides mineurs et les lanthanides des autres produits de fission (procédé DIAMEX)
- Séparer ensuite l'américium et le curium des lanthanides dans des conditions chimiques appropriées (procédé SANEX).

II.7. La séparation des actinides Américium et Curium (Am et Cm)

La séparation des actinides Américium et Curium (Am et Cm) des Lanthanides et qui sont les principaux éléments radiotoxiques des effluents issus du procédé PUREX/COEX (Co-extraction) (après séparation du Pu). Ces deux derniers constituent par conséquent la cible privilégiée des études de séparation- transmutation. La difficulté à surmonter pour définir les molécules capables d'opérer la séparation de l'Am et du Cm d'un raffinat PUREX/COEX tient surtout à la grande similarité de comportement chimique des deux familles d'éléments An(III) et Ln(III) (éléments 5f

et 4f respectivement). Les An(III) sont des cations « durs », c'est-à-dire formant des liaisons de type purement ionique, **Figure II.13**.

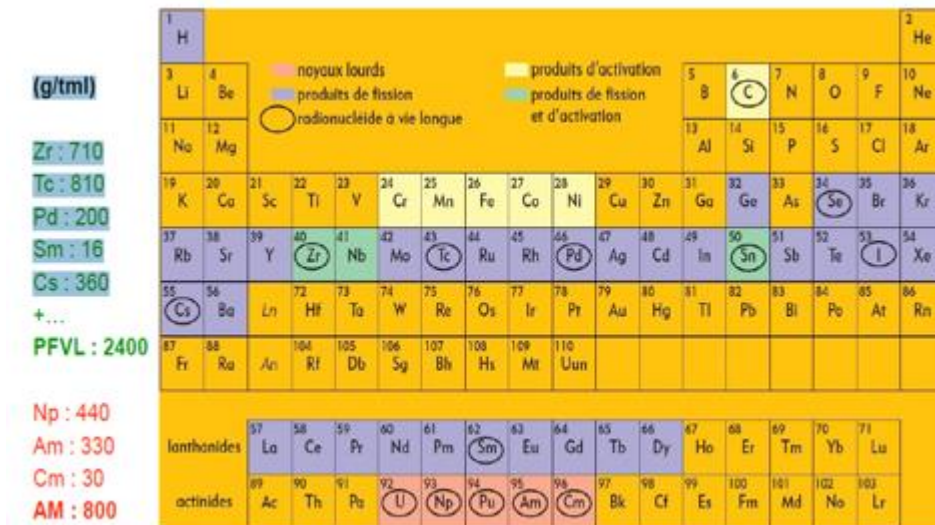


Figure II.13. Les principaux éléments présents dans le combustible irradié

Il est donc nécessaire d'utiliser des ligands oxygénés, pour les extraire. Afin de renforcer le pouvoir extractant de ces ligands tout en procurant une bonne sélectivité vis-à-vis du proton de l'acide nitrique, les chercheurs recourent à un extractant multidendate et présentant un effet chélate. Cependant, ces familles d'extractants n'offrent qu'une très faible sélectivité par rapport aux Ln. La solution a été trouvée dans le fait que l'expansion spatiale des orbitales 5f étant légèrement plus grande que celle des orbitales 4f, les An(III) s'avèrent des cations « légèrement plus mous » que les Ln(III), autrement dit plus aptes à former des liaisons partiellement covalentes. Pour la séparation An(III)/Ln(III), il faut par conséquent recourir à des ligands azotés « donneurs mous ». Les chercheurs vont élaborer une stratégie en deux temps pour aboutir à la séparation des An(III).

Une **première étape** de coextraction des An(III) et des Ln(III) est mise en oeuvre sur un raffinat PUREX, au moyen d'un extractant oxygéné multidendate. Une **seconde étape** de séparation An(III)/Ln(III), réalisée à partir de la solution de production de l'étape précédente (mélange An(III)+Ln(III)), moins acide que le raffinat PUREX, est effectuée à l'aide de ligands azotés.

✓ Pour la première étape, le Service de chimie des procédés de séparation a développé le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction). Des procédés analogues mis au point le procédé

TRUEX (separation of TRansUranium element by EXtraction). Un autre procédé TODGA a base de TétraOctylDiGlycol Amide des familles d'extractants de type « donneurs oxygénés» multidendates et chélatants », **Figure II.14**.

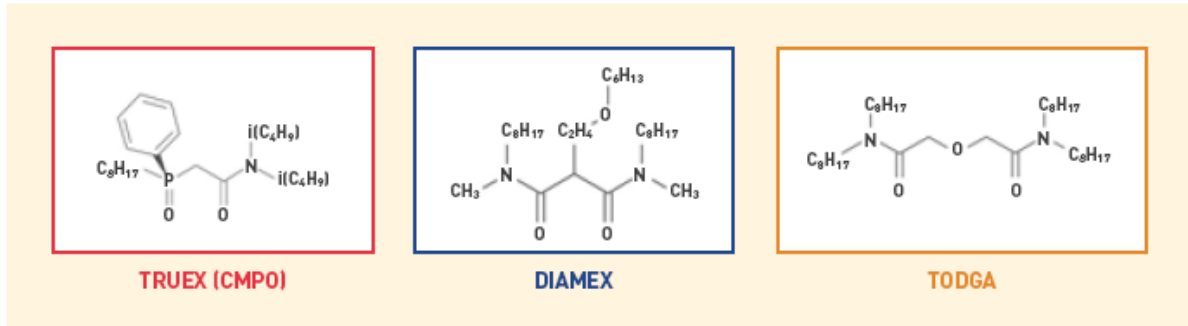


Figure II.14. Différents types d'extractants

✓ Pour la seconde étape, le procédé SANEX, les chercheurs ont développé différents extractants azotés multidendates. Leurs études montrent que deux familles s'avèrent particulièrement performantes : les bis-triazinyl-pyridines ou les bis-triazinyl-bispyridines. Malheureusement, ces molécules présentent soit une tenue à la radiolyse insuffisante, soit des cinétiques d'extraction trop faibles. D'où la recherche d'un nouveau concept. Celui-ci va consister à coextraire An(III) et Ln(III), puis à procéder à leur partition par dés extraction sélective des An(III) à l'aide d'un complexant hydrosoluble. Par exemple, le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes) emploie des acides polyaminocarboxyliques.

Très récemment, en adhérant les avantages des procédés DIAMEX et TALSPEAK, les chimistes opèrent cette séparation directement, et en une seule étape, à partir d'un raffinat PUREX : il s'agit du procédé DIAMEX-SANEX.

Son principe repose sur l'extraction sélective de l'Am, du Cm et des Ln au moyen d'un diamide à forte acidité, le DiMéthylDiOctylHexylÉthoxyMAlonamide (DMDOHEMA).

La séparation An(III)/Ln(III) est ensuite effectuée à un pH proche de 3 par dés extraction sélective en utilisant un acide polyaminocarboxylique, l'acide Hydroxy- Éthylène- Diamine- TriAcétique (HEDTA). Mais dans le milieu où le complexant s'avère efficace, le DMDOHEMA n'extrait plus les cations. D'où le recours à un autre extractant : l'acide bis(2-

ÉthylHexyl)Phosphorique (HDEHP), efficace dans cette zone d'acidité et qui sera donc ajouté au diamide, **Figure II.15**.

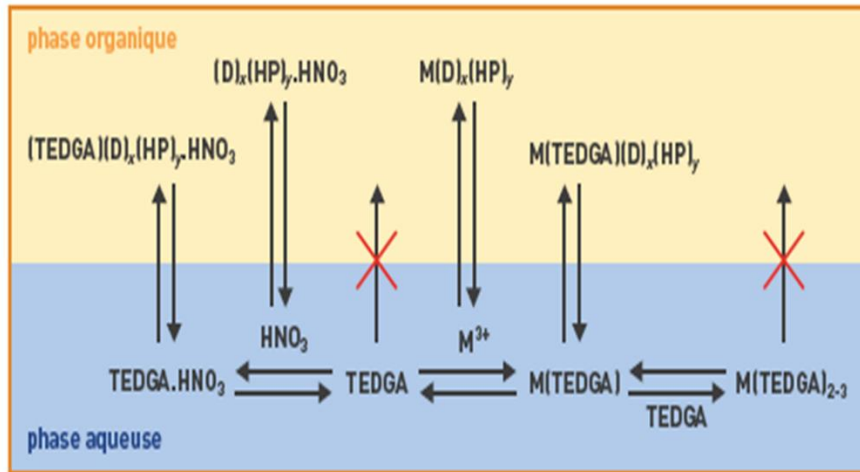


Figure II.15. Synthèse des phénomènes qui interviennent en présence de TEDGA, montrant la complexité des différents équilibres mis en jeu (M : An(III) ou Ln(III), D : diamide, HP : HDEHP).

Bien qu'on le trouve préférentiellement en phase aqueuse, le TEDGA se coextraît partiellement en phase organique avec l'acide nitrique (HNO₃) ou les cations (M³⁺). Le TEDGA seul et M(TEDGA)₂₋₃ ne sont pas extractibles.

II.8. La séparation de l'américium « seul »

La production d'un flux d'Am pur nécessite, non seulement une séparation An(III)/Ln(III) et An(III)/ autres PF, mais aussi une séparation Am/Cm, deux éléments se caractérisant par un comportement chimique très proche. Sur la base du procédé DIAMEX-SANEX, cette séparation s'opère à partir de ce double constat : le DMDOHEMA extrait un peu mieux l'Am que le Cm, et la famille des diglycolamides, notamment le TétraÉthylDiGlycolAmide (TEDGA), complexe mieux le Cm que l'Am.

La compréhension de ce système a exigé de nombreuses études en inactif et en boîte- à-gants, mais aussi d'importants développements analytiques, en particulier pour comprendre le devenir du TEDGA dans le système. Le TEDGA Complexant aqueux, peut complexer les Ln(III) et les An(III) sous diverses formes ou se trouver protoné par l'acide nitrique. La mise au point du système final, testé lors d'une série d'essais sur ATALANTE, supposait une compréhension fine de l'ensemble

de ces phénomènes. Un essai de validation de haute activité de l'ensemble de ce procédé, appelé EXAm (EXtraction de l'Américium), a été réalisé en mars 2010. Cet essai constitue une première mondiale. Il a montré la faisabilité du concept de la récupération de l'Am en un cycle sur une solution réelle de haute activité. D'excellentes performances ont été obtenues dont la récupération de 99,2 % de l'Am à l'extraction-lavage (98,5 % sur la totalité du procédé) ainsi qu'un facteur de décontamination en Cm supérieur à 500, **Figure II.16**.

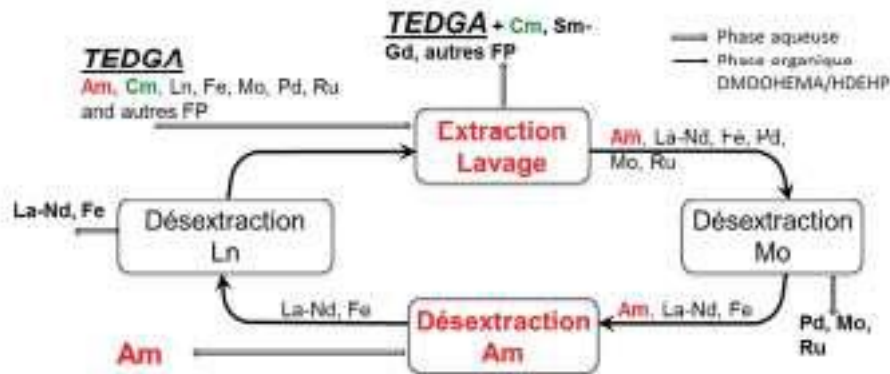


Figure II.16. Procédés d'extraction de l'Américium EXAm

II.9. La séparation groupée des actinides

L'opération s'effectue en deux étapes, **Figure II.17** :

- D'abord, intervient l'extraction sélective de l'Uranium en une étape reposant sur l'utilisation de molécules de la famille des monoamides $RC(O)NR_2$. En modifiant leur structure, il devient possible d'optimiser leurs propriétés extractantes. Pour y parvenir, la ramification du substituant alkyle $R(-C_nH_{2n+1})$ sur l'atome de carbone adjacent à la fonction carbonyle (CO) permet d'accroître la sélectivité $U(VI)/Pu(IV)$, même à forte acidité nitrique, et donc d'extraire sélectivement l'U sans ajout d'autre réactif. Parmi différents monoamides à disposition, la molécule DEHiBA (N,N-Di-(Éthyl-2-Hexyl)- isoButyrAmide) a été sélectionnée pour sa capacité à produire la sélectivité recherchée.

- Ensuite, arrive le cycle GANEX : la séparation groupée des An (Np, Pu, Am, Cm). La particularité de cette étape réside dans l'aptitude du procédé à gérer les An sous leurs différents états d'oxydation en solution nitrique : +III (Am, Cm), +IV (Np, Pu), +V (Np), +VI (U, Np). Des

études réalisées ont indiqué que le système extractant du procédé DIAMEX-SANEX, contrairement aux extractants classiques, aboutit à l'extraction quantitative des An, quel que soit leur degré d'oxydation en solution, à condition que l'acidité du milieu soit supérieure à 3 mol/L.

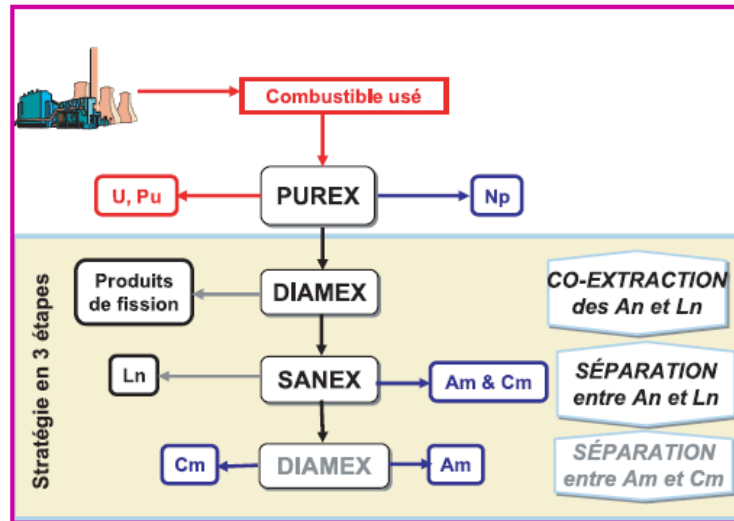
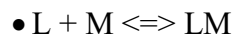


Figure II.17. L'ensemble des procédés de séparation du combustible usé.

Supplémentaires

- La réaction de formation d'un complexe s'écrit :



- L désigne le ligand, M le métal et LM le complexe.

• Ligand L : Les molécules « ligands » comportent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre qui, grâce à leur doublet libre, jouent le rôle de donneurs d'électrons. Lorsqu'un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central, la denticité du ligand, on parle de ligand « monodenté ». Si à l'inverse le ligand peut se lier à l'atome central via plusieurs atomes, on parle de ligand « polydenté » ou « multidenté » « polydentate »³.

• Le « chélate » se distingue du simple « complexe » par le fait que le cation métallique est fixé au ligand chélateur par au moins deux liaisons de coordination. Le métal est ainsi pincé entre les fonctions chimiques du ligand. Le nombre de liaisons métal-ligand d'une molécule de ligand définit la « denticité » : on parle de coordinats¹ ou ligands bidentes, tridentes, tétradentes.

• Un acide dur est une espèce de type accepteur (présence d'une lacune électronique), de forte charge positive, de petite taille, sans électrons externes facilement excitables.

• Une base dure est une espèce de type donneur (présence d'un doublet), de faible polarisabilité, de forte électronégativité, présentant des orbitales vides (BV) difficilement accessibles (de grande énergie).

• Un acide mou est une espèce de type accepteur, de faible charge positive, volumineux présentant des électrons externes facilement excitables.

• Une base molle est une espèce de type donneur, fortement polarisable, de faible électronégativité, présentant des orbitales vides (BV) facilement accessibles.

- La notion de dureté et de mollesse s'applique aussi à certaines zones particulières de molécules. Lors d'une réaction chimique, si un réactif attaque une molécule cible, ce réactif s'attaquera au site de la molécule de dureté la plus proche. Un réactif attaquera un site dur, un réactif mou attaquera un site mou.

Chapitre III

Les fluides de séparation chimique

Chapitre III

Les fluides de séparation chimique

III. Les fluides supercritiques

Lorsque la pression et la température d'un fluide sont simultanément supérieures à leurs valeurs au point critique, **Figure III.1**, le fluide est dit supercritique. Les fluides supercritiques présentent des propriétés physico-chimiques uniques, intermédiaires entre celles des liquides et des gaz, qui les rendent attractifs pour une mise en œuvre dans les procédés chimiques. En particulier, ils sont dotés de densités proches de celles des liquides et de viscosités proches de celles des gaz. Ces propriétés peuvent être modulées en ajustant les conditions de pression et de température, leur conférant un caractère de fluides à géométrie variable.

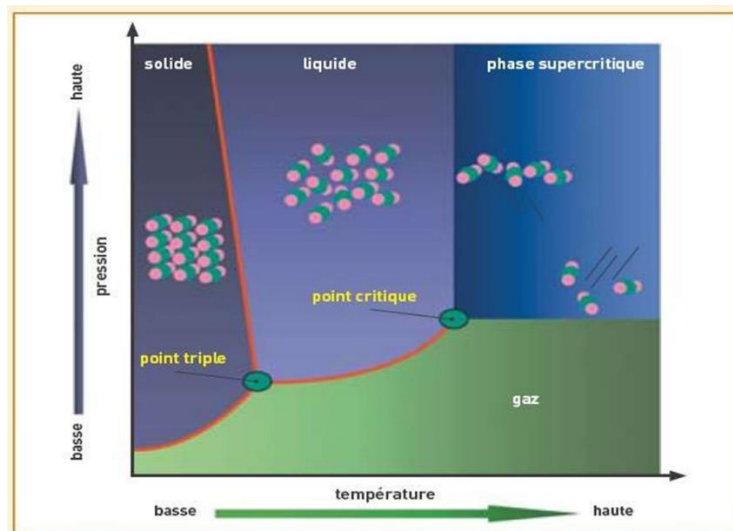


Figure III.1. Diagramme de phases pression-température d'un corps pur.

Les corps purs peuvent se trouver sous différents états classiques bien connus : solide, liquide, gaz. Dans ce diagramme, les régions se rapportant à ces états sont séparées par les courbes de changement d'état. La courbe de vaporisation, relative au changement d'état entre le gaz et le liquide, marque un point d'arrêt appelé point critique, correspondant à un couple pression-température propre à chaque corps pur et noté (P_c , T_c). Au-delà du point critique ($P > P_c$ et $T >$

Tc), les notions de gaz et de liquide disparaissent : un corps pur existe sous une seule phase dite supercritique.

L'un des procédés destinés à détruire les solvants organiques contaminés, c'est-à-dire des liquides contenant à la fois des espèces organiques et en faible quantité des radioéléments se repose sur l'oxydation hydrothermale de ces composés dans de l'eau supercritique. L'avantage de ce procédé est qu'il n'utilise aucun autre réactif chimique que de l'eau, et repose uniquement sur la forte solubilité et réactivité des composés organiques dans l'eau dans des conditions de température et de pression supérieures à 374°C et 221 bars.

Dans ces conditions et en présence d'air, les composés organiques sont détruits par oxydation totale en moins d'une minute et se transforment en une phase gazeuse (CO₂) non contaminée et une phase liquide, essentiellement H₂O qui concentre également l'ensemble des radioéléments initialement présents. Cette dernière phase aqueuse peut-être ensuite facilement traitée par les procédés actuels alors que la phase organique ne l'était pas. Ce procédé a ainsi permis pour la première fois de détruire en décembre 2014 des solvants organiques contaminés. La mise en œuvre de ce procédé dans l'installation Atalante (Marcoule) est le fruit de plus de 20 ans de recherche et de développement technologique.

III.1. CO₂ supercritique

Le dioxyde de carbone CO₂ (Pc = 73,8 bars, Tc = 31 °C) est le composé le plus largement utilisé dans les procédés supercritiques, du fait de son point critique modéré, de son abondance, de son absence de toxicité et de son caractère ininflammable limitant ses impacts sanitaires et environnementaux. Les applications du CO₂ supercritique sont extrêmement variées : extraction à partir de substances solides, fractionnement des mélanges liquides, synthèse de matériaux...

Une chimie abondante s'est construite autour de ce solvant combiné ou non à des additifs en faibles teneurs qui peuvent modifier ses propriétés et renforcer son pouvoir solvant.

Dans le domaine nucléaire, une chimie, inspirée de l'extraction en phase liquide, a été développée pour le CO₂ supercritique employé alors comme diluant en association avec des systèmes extractants tels que les composés organophosphorés ou les -dicétones. Le procédé japonais Super- DIREX (Supercritical fluid DIRect Extraction) exploite le système chimique CO₂ supercritique – phosphate de tri-n-butyle – acide nitrique pour l'extraction des actinides à partir de

combustible usé. Aux États-Unis, le même système chimique est mis en œuvre dans une installation industrielle de récupération d'uranium enrichi dans des cendres d'incinération. siloxanes.

Le Laboratoire des fluides supercritiques et membranes du CEA étudie ce type de procédé et s'oriente vers la conception et la mise au point d'additifs optimisés pour le CO₂ supercritique, à partir de molécules contenant des groupements fonctionnels présentant une forte affinité pour lui, tels que les siloxanes.

III.2. H₂O supercritique

Du fait de la modification des interactions entre ses molécules avec la température, l'eau supercritique H₂O (P_c = 221 bars, T_c = 374 °C) possède des propriétés de solvation proches de celles des solvants organiques et présente la capacité de solubiliser des composés organiques insolubles dans l'eau à l'état liquide. Cette propriété remarquable est exploitée dans des procédés chimiques, trouvant des applications ciblées dans le domaine du traitement et de la valorisation des déchets et des effluents organiques. L'eau supercritique constitue alors un solvant pour conduire des réactions chimiques mettant en jeu des composés organiques, dans un milieu monophasique, autorisant ainsi des cinétiques réactionnelles extrêmement rapides.

Les applications couvrent l'oxydation, la dépolymérisation contrôlée, la liquéfaction et la gazéification. Dans le domaine nucléaire, le CEA étudie l'oxydation en eau supercritique appelée oxydation hydrothermale, pour la minéralisation de solvants organiques contaminés. Ce procédé consiste en une réaction entre les composés organiques à détruire et un oxydant (air) en milieu eau supercritique à environ 300 bars et 500 °C. Dans ces conditions, des taux de destruction supérieurs à 99,9 % peuvent être atteints avec des temps de séjour de quelques dizaines de secondes. L'unité nucléarisée DELOS de l'installation ATALANTE est prévue pour assurer le traitement de solvants organiques usagés contaminés.

Supplémentaires

- Supercritique, en physique-chimie, est l'état de la matière lorsqu'elle est soumise à une forte pression ou température. On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique. Cet état de la matière a été découvert en 1822 par Charles Cagniard de Latour. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz.
- Cet état supercritique a été observé expérimentalement pour la première fois à la fin du XIXe siècle sur du dioxyde de carbone exposé à 31,1 °C et 73,8 bars. Dans cet état, ce composé possède de remarquables propriétés de solubilité de substances organiques. Contrairement aux autres solvants, comme le tétrachlorure de carbone, il n'est pas toxique.
- Le CO₂ supercritique est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et la parfumerie pour extraire les arômes des plantes à parfum, retirer l'amertume du houblon, dénicotiner le tabac, décaféiner le café, etc.
- Un solvant dans des conditions supercritiques voit son pouvoir de dissolution considérablement accru.
- La principale différence entre l'extraction par un fluide supercritique et l'extraction par un solvant conventionnel est dans la méthode de récupération du solvant. En diminuant la pression, le fluide supercritique perd son pouvoir de dissolution et le produit extrait précipite.
- La chromatographie en phase supercritique utilise le CO₂ supercritique, seul ou mélangé avec de faibles quantités de solvant polaire, pour obtenir des séparations moléculaires rapides et économiques qui sont mises en œuvre à des fins analytiques et préparatives dans l'industrie pharmaceutique en particulier. C'est fréquemment sous cette forme que le CO₂ est injecté dans une formation géologique en vue de sa séquestration.

Chapitre IV

La chimie de la corrosion

Chapitre IV

La chimie de la corrosion

Introduction

Afin de maintenir sa compétitivité économique tout en répondant à des exigences de sûreté, l'industrie du nucléaire travaille sur l'amélioration et sur l'optimisation des performances et de la durabilité de ses installations. La limitation et la maîtrise des phénomènes de corrosion représentent un enjeu prépondérant.

Selon l'IUPAC, la corrosion est une réaction inter-faciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau.

Cette réaction possède une cinétique qui est souvent l'objet principal des études réalisées dans le domaine. Comme dans d'autres sciences des systèmes complexes, le processus de modélisation des phénomènes de corrosion ou d'altération est en interaction très étroite avec l'expérimentation et la simulation.

Qu'il s'agisse d'alliages métalliques, de bétons, de verres..., les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire s'altèrent plus ou moins rapidement au contact du ou des milieux dans lesquels ils se trouvent et en fonction du type et de l'intensité des sollicitations.

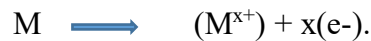
Les sollicitations associées peuvent être des précurseurs, des catalyseurs ou des amplificateurs de l'endommagement d'un matériau et mener à des propriétés dégradées, à des pertes de tenue ou d'intégrité du composant, de la structure ou des ouvrages.

De plus, des contraintes complémentaires, et plus spécifiques au nucléaire, sont à prendre en compte comme la notion de longue durée – jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années dans le cas, par exemple, du stockage géologique de déchets radioactifs – qui imposent des approches puissantes, fiables et prédictives. Trois exemples portant sur des matériaux différents illustrent les problématiques liées aux phénomènes de corrosion et donnent un aperçu des développements effectués pour les maîtriser. Ils permettent ainsi d'avoir une vue sur des cinétiques chimiques hétérogènes très variées qui sont traitées au centre approprié.

IV.1. Le comportement des matériaux métalliques

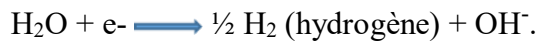
En milieu aqueux, comme dans les réacteurs à eau, la corrosion des matériaux métalliques (M) est de nature électrochimique, c'est-à-dire que la réaction met en œuvre un certain nombre x d'électrons (e^-).

Elle se traduit une réaction d'oxydation du métal :



Cette réaction est nécessairement couplée à une réaction de réduction, qui correspond à la réduction de l'oxygène dissous (O_2) lorsqu'il est présent :

$O_2 + 2 H_2O (eau) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-$ (ion hydroxyde) ou, en milieu désoxygéné, à la réduction de l'eau elle-même, selon la réaction :



La corrosion aqueuse se caractérise par ces réactions électrochimiques élémentaires qui se produisent soit uniformément sur toute la surface considérée, soit de façon plus hétérogène. Il est alors classique de séparer les phénomènes de corrosion en deux groupes : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

a. La corrosion généralisée

Dans les réacteurs à eau sous pression (REP), la corrosion généralisée est rencontrée sur le gainage des éléments combustibles. Les études dans ce domaine ont pour but d'évaluer le comportement des alliages de zirconium utilisés dans des conditions de fonctionnement de plus en plus exigeantes et de contribuer au développement de nouveaux alliages plus résistants. Un autre cas important de corrosion généralisée est celui des matériaux tels que les alliages de nickel employés dans les réacteurs, et plus spécifiquement pour les tubes des générateurs de vapeur. Ici, le problème industriel n'est pas vraiment l'endommagement du matériau engendré par la corrosion mais plutôt le relâchement et le transport de produits de corrosion, vecteurs de contamination radioactive, **Figure IV.1.**

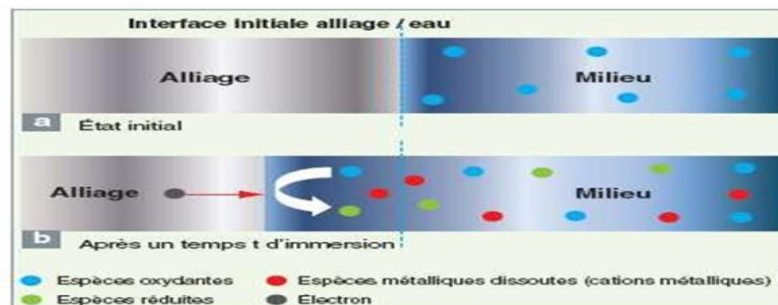


Figure IV.1. Schéma décrivant le phénomène de corrosion uniforme à l'état actif en milieu aqueux. a) l'interface initiale matériau métallique/eau. b) et la régression de cette interface après un certain temps d'immersion

b. La corrosion localisée

Le principal phénomène de corrosion localisée rencontré dans les réacteurs est la corrosion sous contrainte touchant non seulement les gaines des éléments combustibles mais également les alliages à base nickel et les aciers inoxydables, et donc pouvant affecter la plupart des composants de l'îlot nucléaire (internes, couvercles, tuyauteries, générateur de vapeur...). Dans ce domaine, le développement de modèles capables de prévoir l'amorçage et la propagation des fissures est un objectif, en vue d'une optimisation des fréquences des contrôles et des remplacements éventuels.

De nombreux mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la corrosion sous contrainte des alliages de nickel en milieu primaire des REP. Elles ont pour but d'acquies des données manquantes, notamment en ce qui concerne le rôle de l'oxygène et de l'hydrogène, et de valider les étapes des modèles. Certaines des expérimentations ont été menées sur des matériaux à microstructure modèle. Enfin, des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène ont été mis en oeuvre afin de mieux comprendre le rôle des espèces hydrogénées et oxygénées. À l'issue des expériences ciblées, une description fine des oxydes présents dans les fissures et dans les amorces de fissures a été proposée en fonction des spécificités de la fissure (fissures actives ou non), **Figure IV.2**.

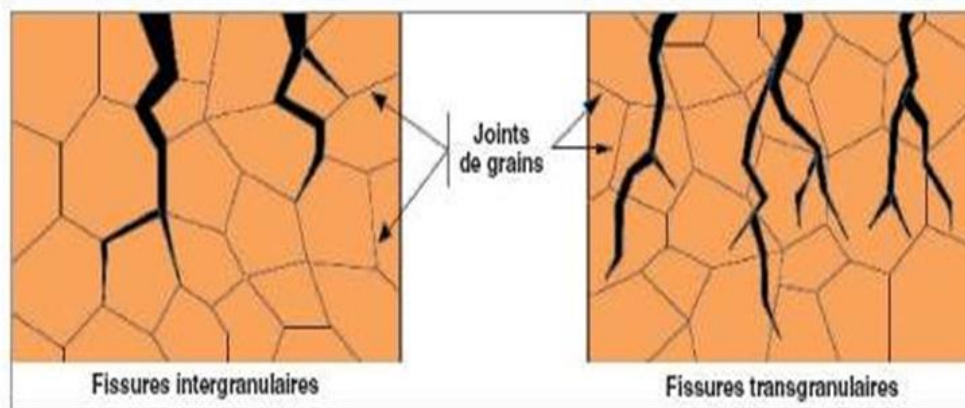


Figure IV.2. Représentation schématique des fissures intergranulaire et transgranulaire

IV.2. La dégradation des bétons armés

Le béton armé est le matériau constitutif des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires et de leurs aéroréfrigérants. Il est également utilisé pour le conditionnement des déchets nucléaires (conteneurs et colis cimentés) et la conception d'ouvrages pour la gestion à long terme de ces déchets. Ces structures en béton armé devront assurer non seulement un rôle

dans la tenue mécanique mais aussi un rôle de barrière physico- chimique pour le confinement des radionucléides (stockage géologique). Cela impose des bétons capables de conserver leur plénitude sur de longues échelles de temps, et donc d'étudier ce type de matériau pour mieux prévoir sa dégradation et s'en prémunir.

Le béton est caractérisé par un pH très alcalin (de l'ordre de 13). En conditions atmosphériques, le principal vecteur de dégradation du béton armé est lié au phénomène de carbonatation. Le dioxyde de carbone (CO₂) de l'air se dissout dans la solution interstitielle alcaline du béton suivant la réaction :



Cette réaction entraîne une évolution physicochimique du béton, via la précipitation de carbonates de calcium à partir de la portlandite (principalement) constitutive du matériau, selon l'équation bilan :



La carbonatation conduit, notamment, à une baisse du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à des valeurs pour lesquelles les armatures en acier ne sont plus passives (pH au voisinage de 9). Les conséquences de cette corrosion des armatures sont de deux ordres pour l'ouvrage en béton armé.

D'une part, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera susceptible de provoquer une fissuration, voire un éclatement du béton. Dans ces conditions, les propriétés de transport et de confinement du béton sont altérées. *D'autre part*, la perte de section des armatures durant le processus de corrosion a pour conséquence une perte de capacité portante de la structure. La durée de vie de l'ouvrage en est alors diminuée.

Pour l'étude et la modélisation sur le long terme des interactions entre les matériaux CIMentaires et METALliques (programme CIMETAL) en conditions atmosphériques et de leur impact sur la tenue mécanique du matériau, une démarche de type micro-macro a été adoptée. L'ensemble de ces travaux doit mener à la mise en place d'un modèle couplé prenant en compte le transport des agents agressifs dans le milieu cimentaire, les mécanismes de corrosion des armatures, l'endommagement du béton d'enrobage, jusqu'à la capacité portante résiduelle d'ouvrages.

IV.3. L'altération des verres

Depuis près de vingt ans, la France traite et recycle les combustibles usés des REP et vitrifie les produits de fission et les actinides mineurs (verre R7T7 principalement). Le verre a été retenu pour conditionner les déchets de haute activité et à vie longue, en raison de sa résistance aux agressions chimiques, de sa faculté d'incorporer dans sa structure une large variété d'éléments chimiques et de sa relative facilité de mise en oeuvre industrielle. Il est cependant reconnu que l'eau présente dans les argiles du stockage géologique sera capable d'altérer le verre et de libérer une fraction des radionucléides qu'il contient. Toute la question est de savoir à quelle vitesse a lieu la dégradation, et donc quels en sont les mécanismes. En présence d'eau, le verre de type R7T7, comme la plupart des borosilicates, est le siège de réactions attribuables à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse et aux propriétés des espèces dissoutes. Ces réactions s'articulent en quatre processus, à l'oeuvre simultanément, et susceptibles d'être décrits cinétiquement, **Figure IV.3**. Ces processus, mis en équation dans le modèle GRAAL(1), constituent le socle pour décrire les différents régimes de vitesse d'altération des verres nucléaires en conditions de stockage géologique.

➤ *Composition chimique de la borosilicates*

70 % à 80 % silice (SiO_2)

7 % à 13 % trioxyde de bore (B_2O_3).

4 % à 8 % oxydes alcalins (Na_2O ; K_2O)

2 % à 7 % alumine (Al_2O_3)

0 % à 5 % autres oxydes alcalins (CaO , MgO ...)

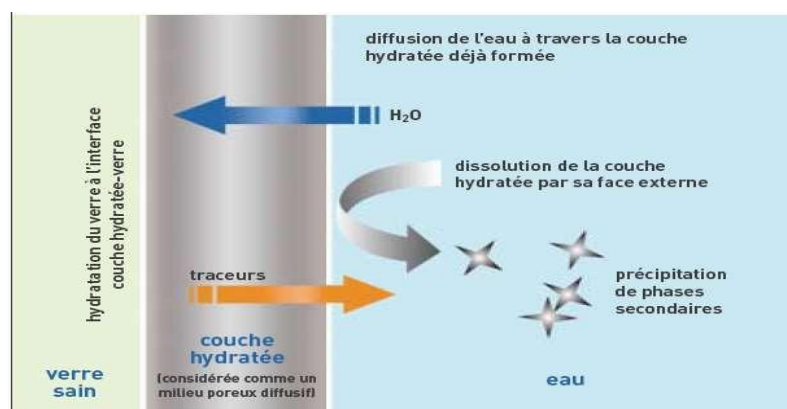


Figure IV.3. Représentation des quatre processus simultanément en jeu lors de l'altération du verre.

- Le verre d'oxydes se transforme en une « phase » de type oxo-hydroxydes, amorphe, poreuse et hydratée.

- Le transport de l'eau par diffusion jusqu'à l'interface réactionnelle à travers la couche hydratée déjà formée limite la réaction d'hydratation du verre. La couche hydratée joue donc un rôle passivant.

- Cette couche se dissout sur sa face externe, avec une cinétique qui dépend des conditions de renouvellement de la solution au voisinage du verre.

- Des phases secondaires précipitent en consommant des éléments formateurs de la couche d'hydroxydes.

La mesure de la vitesse d'altération du verre se fait en analysant l'évolution de la concentration en solution des éléments traceurs (bore, sodium) libérés par le verre. Il est nécessaire que les aspects multi-physiques et multi-échelles des phénomènes de corrosion que les physico-chimistes décrivent soient couplés pour comprendre les processus globaux et les modéliser. Même si les échelles d'espace et de temps s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur, les outils, qu'ils soient analytiques ou de simulation, progressent et devraient conduire à l'avenir à la mise en cohérence des approches pour prédire les phénomènes et leur impact sur la durabilité des matériaux.

Reference bibliographiques

- <https://www.planete-energies.com/fr/media/article/chimie-au-nucleaire-bond-lenergie>
- <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/physique-chimie/chimie-pour-energie.aspx>.
- <https://www.chimieparistech.psl.eu/chimie-et-energie/>
- <https://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/clefs-cea/Clefs-60-incontournable-chimie.pdf>
- <http://www.cea.fr/multimedia/Pages/editions/clefs-cea/incontournable-chimie.aspx>
- <https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-pour-la-s%C3%A9paration-et-la-gestion-des-d%C3%A9chets-nucl%C3%A9aires>
- Boullis, Bernard. "Chapitre 11 : La chimie pour la séparation et la gestion des déchets nucléaires". *Chimie et enjeux énergétiques*, Les Ulis: EDP Sciences, 2014, pp. 191-210. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1087-1.c013>
- https://laradioactivite.com/dechets_radioactifs/compositioncu
- https://laradioactivite.com/dechets_radioactifs/axe1separation/
- https://www.icsm.fr/index.php?pagendx=app_140&p=2383
- https://laradioactivite.com/dechets_radioactifs/separationpoussee/.
- https://laradioactivite.com/energie_nucleaire/lesactinidesmineurs
- <https://books.openedition.org/editions-cnrs/10988?lang=fr>
- <https://www.vigieecolo.fr/2023/06/quand-les-fluides-supercritiques-facilitent-le-recyclage-des-dechets.html>
- DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉS DE DÉCONTAMINATION PAR CO₂ SUPERCRITIQUE ET MOUSSE DE FLOTTATION SEMINAIRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES Vincent Blet (CEA), Marc Messalier (AREVA), Sylvain Faure (CEA), Antoine Leybros (CEA) 9 octobre 2014
- Les filières de valorisation du CO₂ Etat de l'art et avis d'experts, RECORD 12-0237/1A .
- <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/oxydation-hydrothermale-de-dechets-organiques-liquides-chv6010/proprietes-de-l-eau-supercritique-aux-performances-de-l-oxydation-hydrothermale-chv6010v2niv10001.html>

-<https://www.asn.fr/Media/Files/00-PNGMDR/PNGMDR-2016-2018/Etat-d-avancement-des-travaux-sur-des-scenarios-prospectifs-de-traitement-et-conditionnement-des-dechets-d-enrobes-bitumineux-CEA>

-<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/editions/ouvrages/monographies-nucleaire/corrosion-alteration-materiaux,nucleaire.aspx#:~:text=Le%20nucl%C3%A9aire%20est%20confront%C3%A9%20%C3%A0,l'essentiel%20du%20parc%20mondial>.

-R. Bender, D. Féron, D. Mills, S. Ritter, R. Bäßler, D. Bettge, I. De Graeve, A. Dugstad, S. Grassini, T. Hack, M. Halama, E.-H. Han, T. Harder, G. Hinds, J. Kittel, R. Krieg, C. Leygraf, L. Martinelli, A. Mol, D. Neff, J.-O. Nilsson, I. Odnevall, S. Paterson, S. Paul, T. Prošek, M. Raupach, R. I. Revilla, F. Ropital, H. Schweigart, E. Szala, H. Terry, J. Tidblad, S. Virtanen, P. Volovitch, D. Watkinson, M. Wilms, G. Winning, M. Zheludkevich. Mater. Corros. 2022, 1–22.
<https://doi.org/10.1002/maco.202213140>